

Dynamische Prozesse – Chemischer Austausch

Weil die Messfrequenz der Kernresonanz (100 bis 900 MHz, also ca. 10^8 bis 10^9 s⁻¹) in einem Frequenzbereich liegt, in dem auch viele **Molekülbewegungen** (Moleküldynamik) stattfinden, können **Veränderungen in der Geschwindigkeitskonstanten** von Molekularbewegungen **Einfluss auf das Aussehen von NMR-Signalen** haben. Am einfachsten kann man Geschwindigkeitskonstanten durch Temperaturveränderung verändern, sodass man zu ihrer Beobachtung die **NMR-Spektren bei variabler Temperatur** aufnimmt (**Dynamische NMR, DNMR, VT NMR**). Das heißt, man misst Serien von Spektren bei jeweils verschiedenen Temperaturen; „variabel“ heißt natürlich **nicht**, dass die Temperatur **während** einer Messung verändert wird.

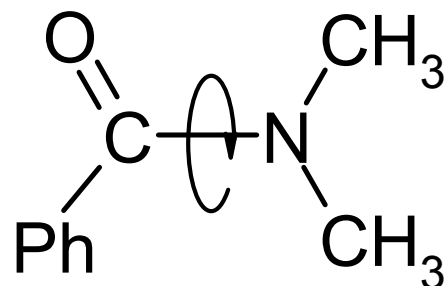
Es gibt zwei verschiedene Arten von dynamischen Prozessen:

- (a) Intramolekulare Dynamik: z.B. Konformationsumwandlungen beweglicher Moleküle
- (b) Intermolekulare Dynamik: Austauschprozesse. Hier können neben der Temperatur- auch Konzentrationsänderungen einzelner Komponenten das Aussehen der Spektren verändern.

Intramolekulare Dynamik: Konformationsumwandlungen

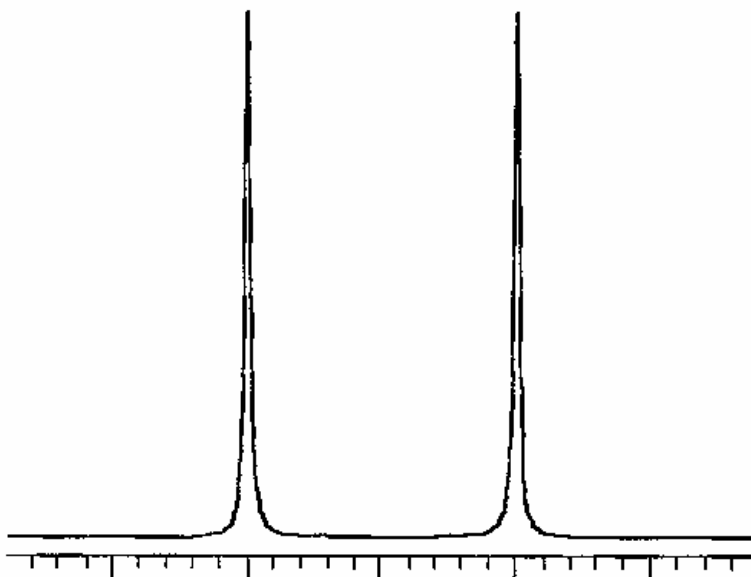
Die Effekte der Temperaturvariation seien am einfachst möglichen Beispiel erläutert, einem Zwei-Spinsystem, bei dem die beiden **Spins** (Protonen) durch einen **konformativen Umwandlungsprozess ihre Plätze tauschen**. Es sei erwähnt, dass es sich hierbei um „**gehinderte Rotationen**“ handeln muss, bei denen die zwischen den beiden Konformations-Grundzuständen liegende Energiebarriere relativ hoch sein muss. Ungehinderte Rotationen, wie z.B. solche um C-C-Einfachbindungen in Alkanketten werden durch den NMR-Resonanzbereich nicht mehr erfasst.

Das hier dargestellte Beispiel sei die **Rotation um die C-N-Bindung in *N,N*-Dimethylbenzamid**, die wegen ihres Doppelbindungsanteils gehindert ist.

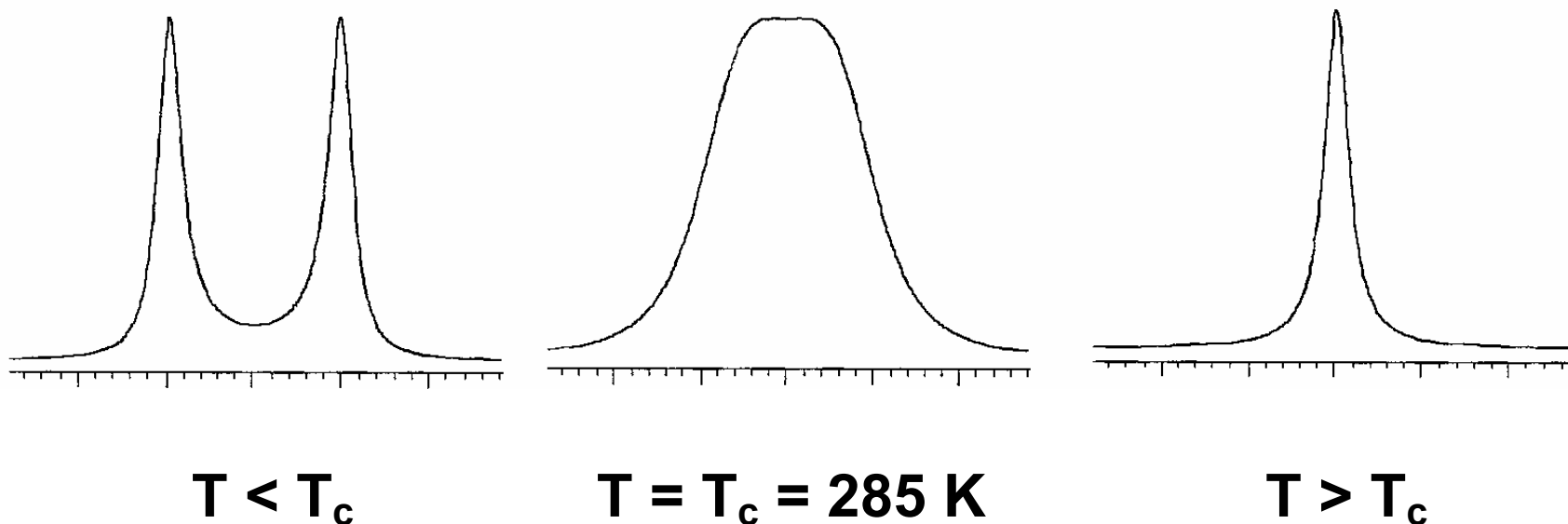


Es sind grundsätzlich drei Temperaturbereiche zu unterscheiden:

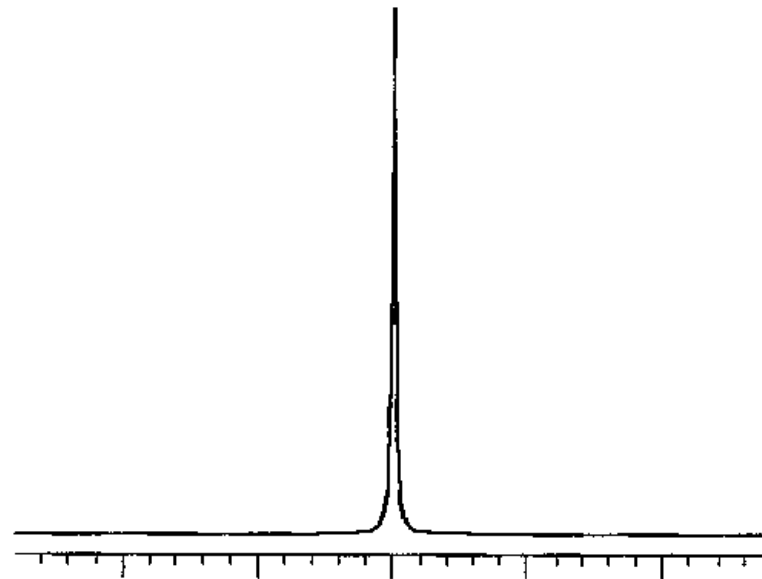
(a) Tieftemperaturbereich (hier: 193 K): Die ist Molekülbewegung sehr langsam (relativ zur NMR-Zeitskala), und man sieht die Signale der beiden austauschenden, in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befindlichen Methylgruppen einzeln. Man sagt im Laborjargon, die „Rotation sei eingefroren“, obwohl sie das nicht notwendigerweise sein muss.



(b) **Koaleszenzbereich:** Hier werden die Signale der austauschenden Spezies bei zunehmender Temperatur und damit zunehmender Austauschgeschwindigkeit verbreitert, wandern aufeinander zu, verschmelzen bei der **Koaleszenztemperatur T_c** und bilden schließlich ein Durchschnittssignal, das sich bei weiterer Temperaturerhöhung wieder verschmälert.



(c) Hochtemperaturbereich (hier: 343 K): Hier ist die Molekülbewegung sehr schnell, und man erhält nur noch ein Durchschnittssignal mit natürlicher Linienbreite, also ohne koaleszenzbedingte Verbreiterung.



Durch Spektrensimulation können für jede Temperatur T die Signale angepasst werden, wodurch man jeweils die Geschwindigkeitskonstante k erhält. Aus den Konstanten k lassen sich dann für die verschiedenen T die freien Enthalpien der Rotationsbarriere, ΔG^\ddagger , errechnen und aus ihrer Temperaturabhängigkeit die Enthalpie, ΔH^\ddagger , und Entropie, ΔS^\ddagger , für den Übergang bestimmen.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln k = \Delta H^\ddagger + T \cdot \Delta S^\ddagger$$

Dieses Verfahren erfordert jedoch eine sehr exakte experimentelle Temperaturbestimmung und sehr genaue Anpassung, und das gerade in Temperaturbereichen, die weiter weg von der Koaleszenztemperatur liegen, d.h. wo die Simulationen ohnehin weniger präzise sind.

Aus diesem Grunde und weil ΔS^\ddagger bei Konformationsumwandlungen meist nicht sehr groß ist, verzichtet man oft auf die Berechnung der Temperaturabhängigkeit und begnügt sich mit einer Näherungsformel, nach der man die Höhe der Rotationsbarriere bei der Koaleszenztemperatur (ΔG_c^\ddagger) recht zuverlässig abschätzen kann. Dazu benötigt man nur die möglichst exakte Koaleszenztemperatur T_c und den Abstand der beiden Linien $\Delta\nu$ im Tieftemperaturbereich.

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot \Delta\nu \approx 2.22 \cdot \Delta\nu \quad \text{oder bei Kopplung} \quad k_c \approx 2.22 \cdot \sqrt{(\Delta\nu)^2 + 6J(AB)^2}$$

und

$$\Delta G_c^\ddagger \approx -4.58 \cdot 10^{-3} \cdot T_c [10.32 + \log(T_c/k_c)] \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta G_c^\ddagger \approx -1.91 \cdot 10^{-2} \cdot T_c [10.32 + \log(T_c/k_c)] \quad [\text{kJ/mol}]$$

Bei einem gekoppelten AX-System mit $\Delta\nu/J(\text{AX}) \gg 10$ ist der Faktor „ $6J(\text{AX})^2$ “ gegenüber „ $\Delta\nu^2$ “ kaum noch von Bedeutung für die Größe von ΔG_c^\ddagger .

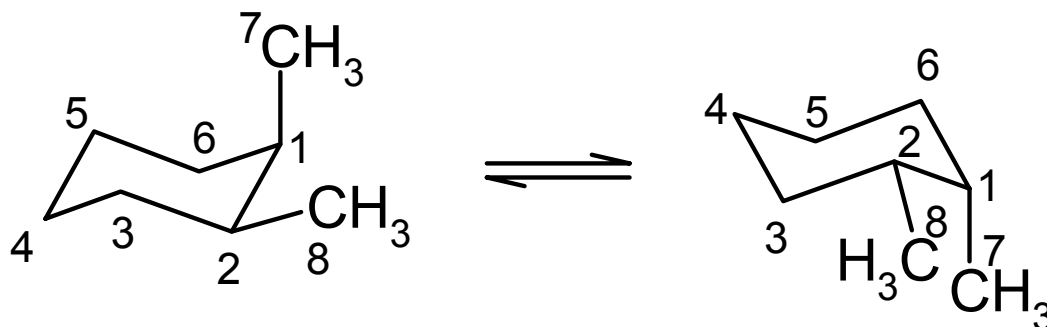
Im Falle des ***N,N*-Dimethylformamids** ist $\Delta\nu = 653 \text{ Hz}$ und $T_c = 285 \text{ K}$.

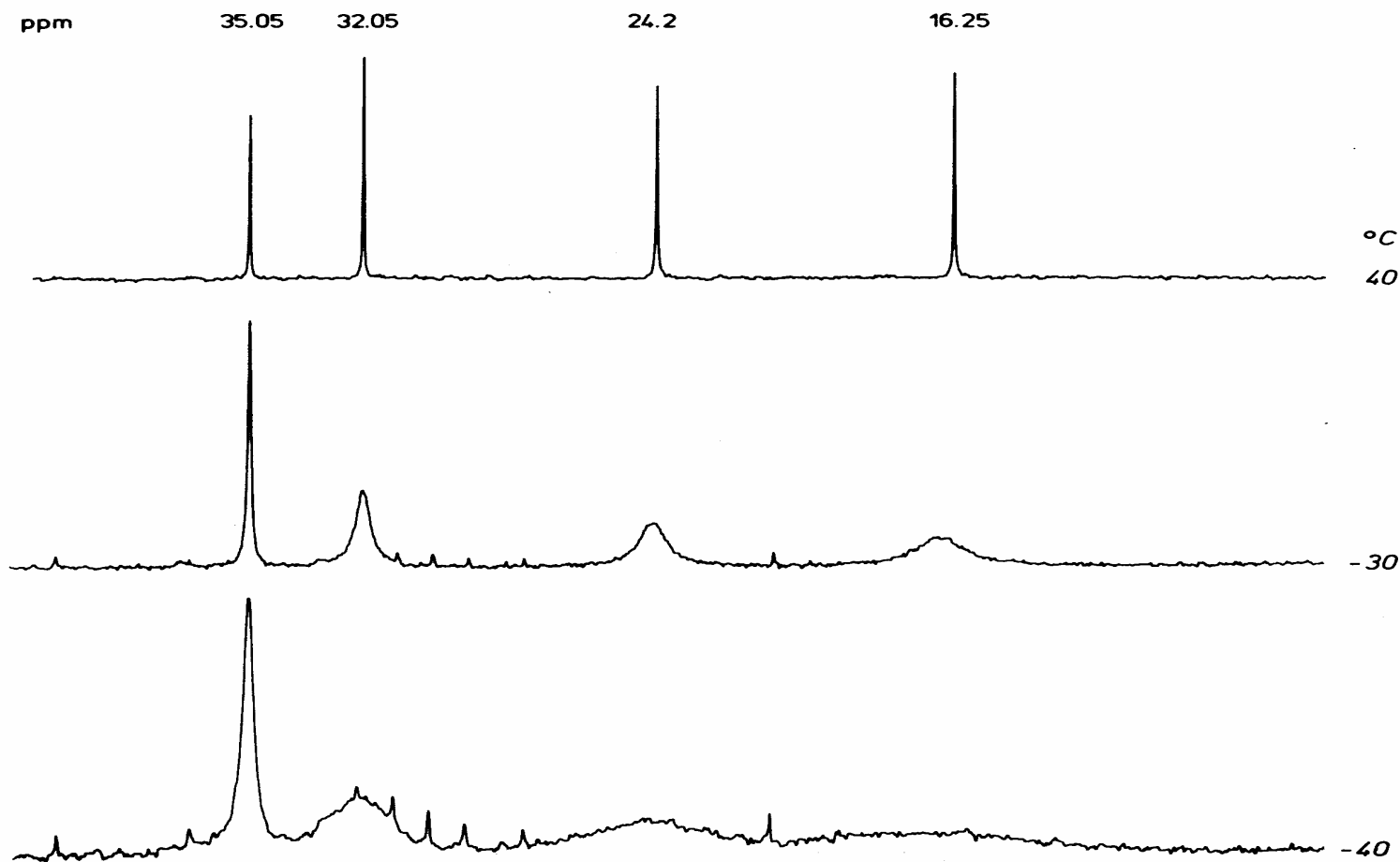
Damit:

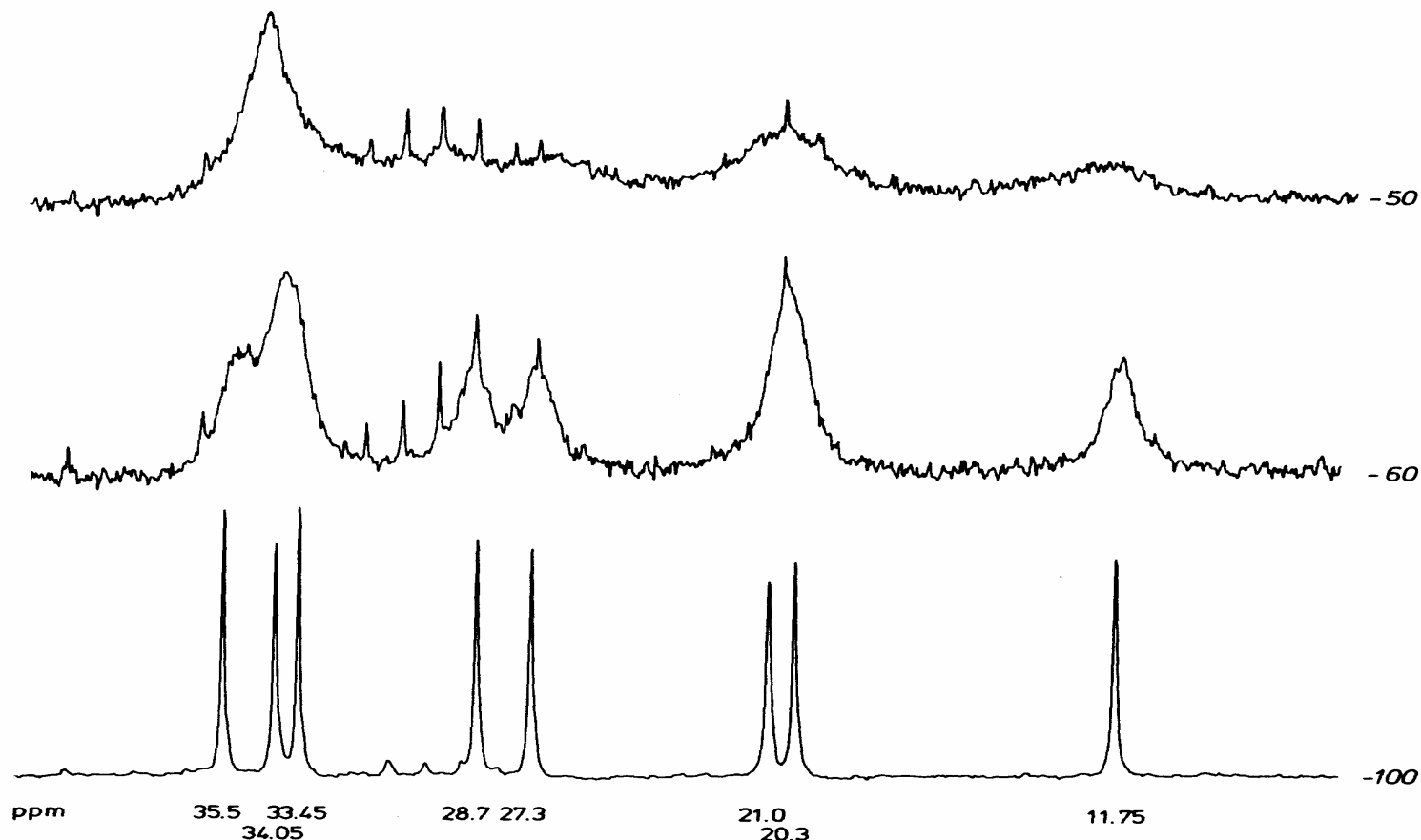
$$k_c = 1450 \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta G_c^\ddagger \approx 14.4 \text{ kcal/mol} \quad (60.2 \text{ kJ/mol}).$$

Man erkennt aus der Näherungsformel, dass es zwei bestimmende Einflüsse für die Koaleszenztemperatur gibt, die Energiebarriere ΔG^\ddagger selbst (also die Geschwindigkeitskonstante k), aber auch der Abstand der chemischen Verschiebung der austauschenden Spezies. Letzteres erklärt, warum in Molekülen, die mehrere Paare austauschender Kerne aufweisen, unterschiedliche Koaleszenztemperaturen existieren können, obwohl natürlich für alle die gleiche Geschwindigkeitskonstante k gilt.

Ein Beispiel dafür sind die temperaturabhängigen (VT = variable temperature) ^{13}C -NMR-Spektren von **cis-1,2-Dimethylcyclohexan**. Hier wird die Ringinversion (Racemisierung) eingefroren, und innerhalb mehrerer Kohlenstoffpaare (C-1 und C-2, C-3 und C-6, C-4 und C-5, C-7 und C-8,) tauschen die Kohlenstoffatome ihre Positionen aus.

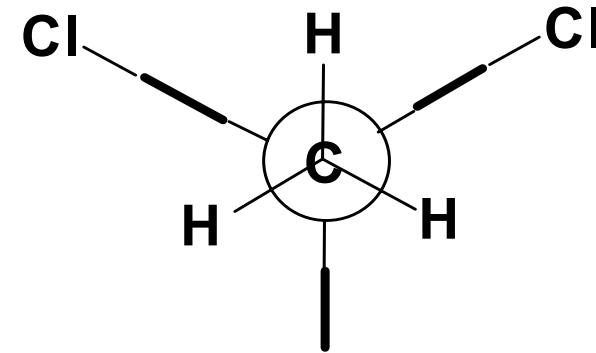
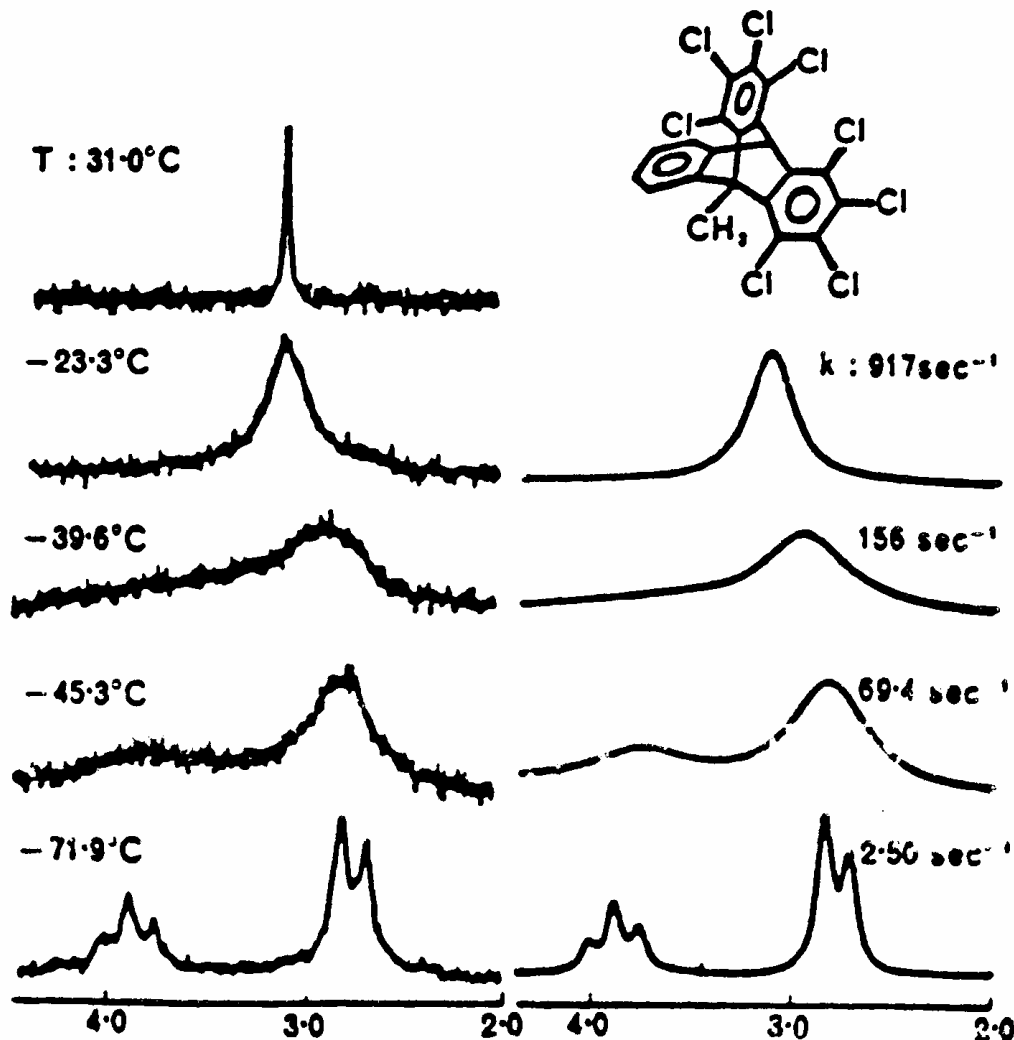






Man erkennt sehr schön, dass wie deutlich Koaleszenztemperatur vom Abstand der Linien der austauschenden Kerne bei tiefer Temperatur abhängt; vgl. z. B. die Signale bei $\delta = 35.05$ ($\Delta\delta = 2$) und 16.25 ($\Delta\delta = 8.5$).

VT-¹H-NMR eines **Methyl-octachlor-trypticens**, links: experimentell, rechts: simuliert.



Man erkennt das Einfrieren der Methylrotation. Bei -72°C ist aus dem A_3 -Spinsystem ein A_2X -Spinsystem mit einem Triplett (Int. 1) und einem Dublett (Int. 2) geworden ($k_c = 2.5\text{ s}^{-1}$). Die Austauschgeschwindigkeit bei T_c (etwa -40°C) ist 156 s^{-1} . Bei -72°C ist sie aber immer noch 2.5 s^{-1} ! Von völligem „Einfrieren“ kann also keine Rede sein.

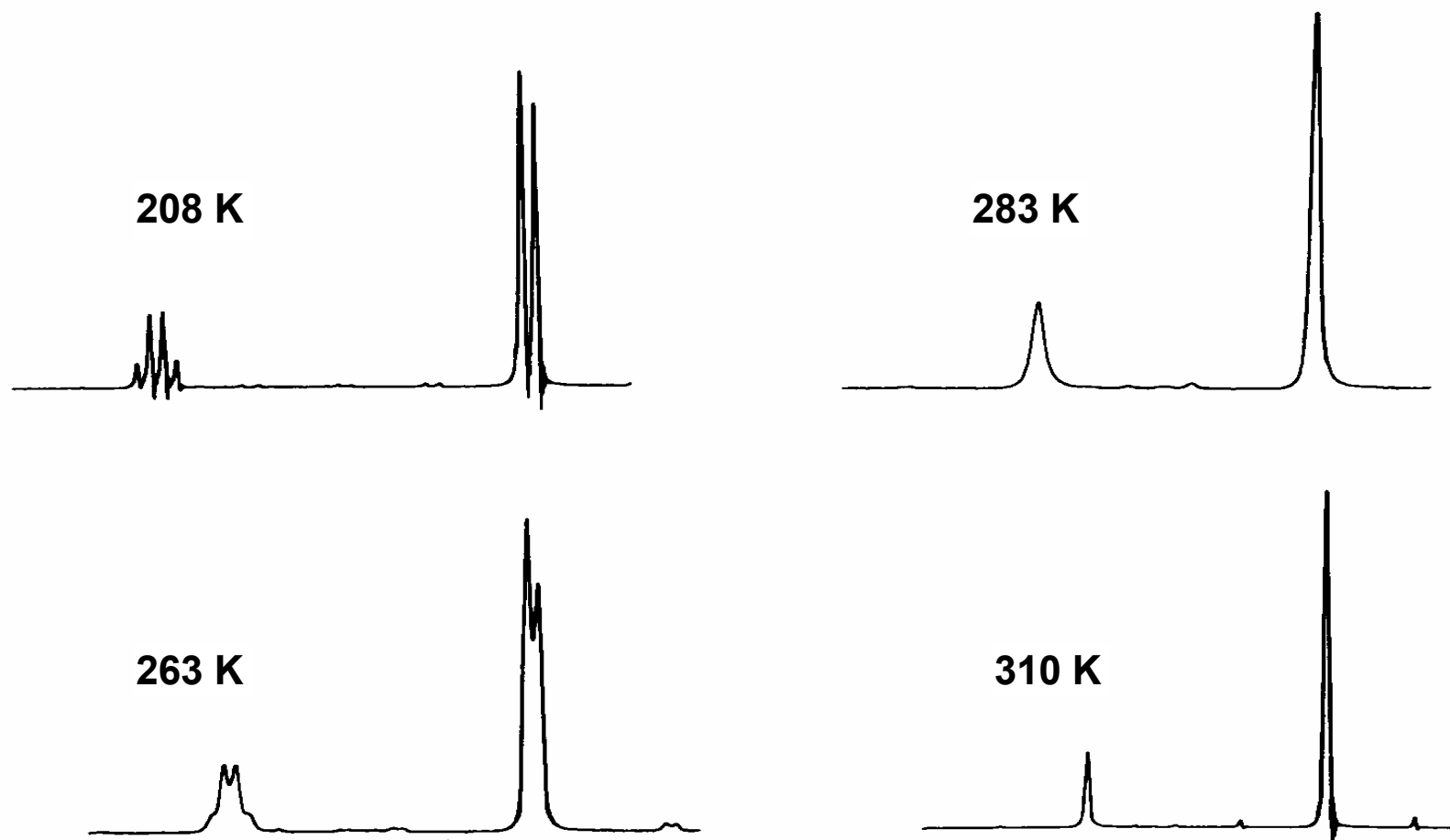
Intermolekulare Dynamik: Protonenaustausch

Der wichtigste Prozess des intermolekularen Austauschs ist der Wechsel von Protonen von einem sauren Molekül zu nächsten, wie er z.B. in Alkoholen, Carbonsäuren und Aminen existiert. Auch dies ist in der ^1H -NMR-Spektroskopie beobachtbar und führt bei Raumtemperatur i.a. zu einer Verbreiterung der entsprechenden OH- und NH-Signale, wobei eventuelle Aufspaltungen durch skalare Kopplungen meist nicht mehr erkennbar sind, weder an diesen Signalen, noch an denen der Kopplungspartner.

Es gibt jedoch Lösungsmittel, die OH-Gruppen so stark komplexieren und damit von der weiteren Umgebung abschirmen können, dass die OH-Protonen eine deutlich verlängerte Verweilzeit am Sauerstoffatom aufweisen. Sie dürfen jedoch selbst nicht protisch sein! In solchen Fällen ist eine Kopplungsaufspaltung, wie man sie zwischen C-H-Protonen kennt, beobachtbar. Ein typisches Beispiel für ein solches Lösungsmittel ist Hexadeutero-Dimethylsulfoxid ($\text{CD}_3\text{-SO-CD}_3$).

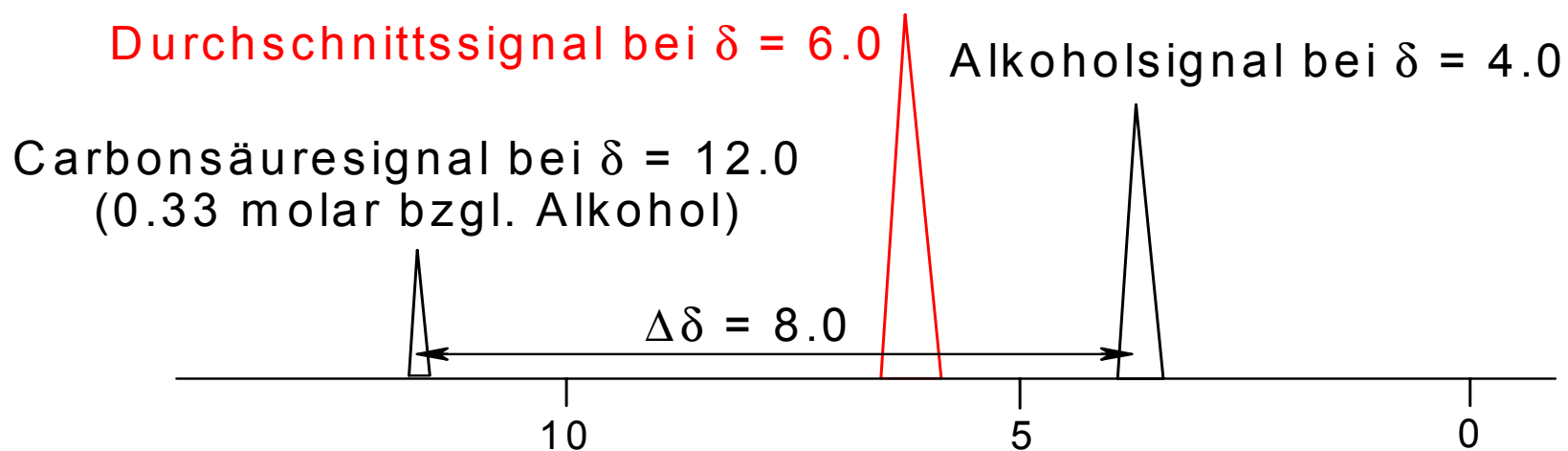
Auch einen intermolekularen Austausch kann man durch Temperaturerniedrigung verlangsamen:

^1H -NMR-Spektrum von Methanol bei verschiedenen Temperaturen:

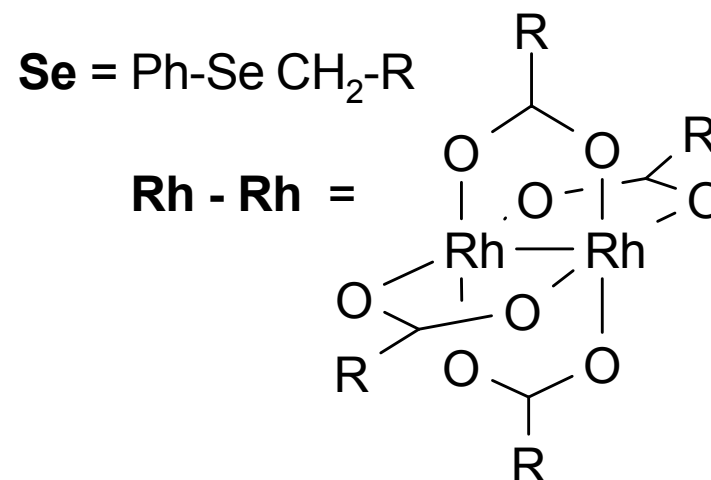
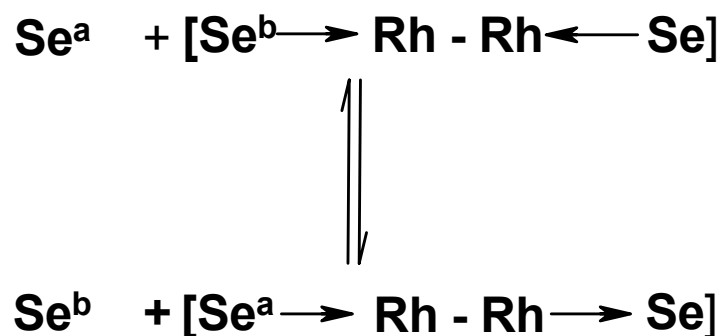


Spektroskopie in der Organischen Chemie

Befinden sich in der Messlösung saure Protonen aus unterschiedlichen chemischen Umgebungen, beobachtet man i.a. nur ein einziges gemeinsames Durchschnittssignal. Dies kann dazu dienen, OH- bzw. NH-Signale zu identifizieren. Handelt es sich bei dem Substrat um einen Alkohol, kann man ein OH-Signal bei $\delta \approx 4$ erwarten. (OH- und NH-Signale sind stark abhängig von äußeren Einflüssen wie Konzentration, Temperatur, Säurespuren u.a.) Wenn es viele C-H-Signale gibt, mag es schwierig sein, das OH-Signal eindeutig zu identifizieren. Gibt man jedoch eine geringe Menge einer Säure ($\delta \approx 12$) hinzu, erhält man ein Durchschnittssignal von Alkohol- und Säure-Proton, also irgendwo zwischen $\delta = 4-12$, je nach den relativen molaren Mengen.

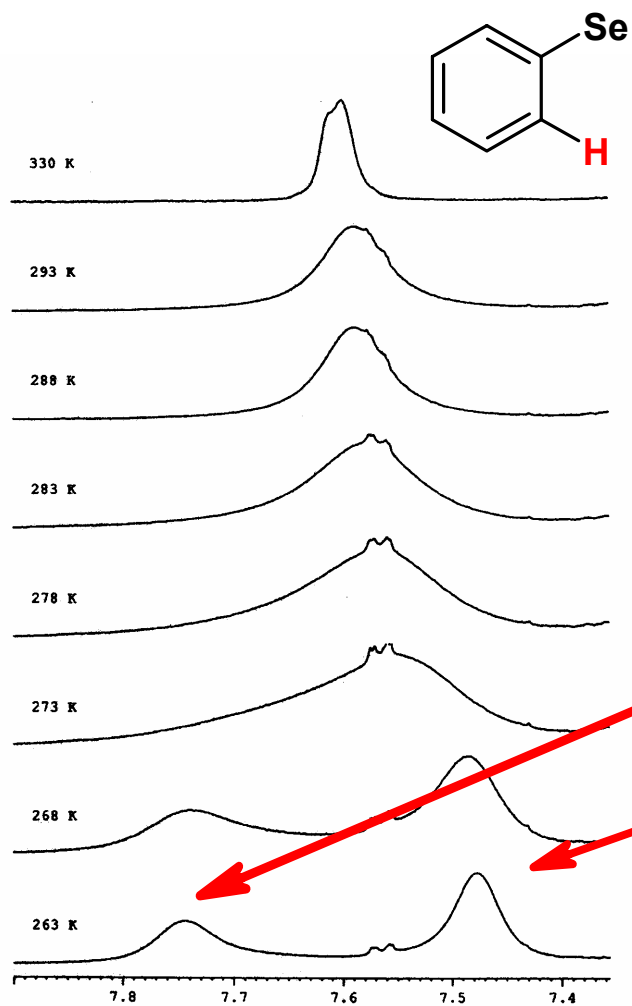


Intermolekularer Austausch kann auch zwischen Molekülen stattfinden und durch VT-NMR beobachtet werden. Als Beispiel sei der Ligandenaustausch von Phenylseleniden in Dirhodiumkomplex-Addukten genannt:

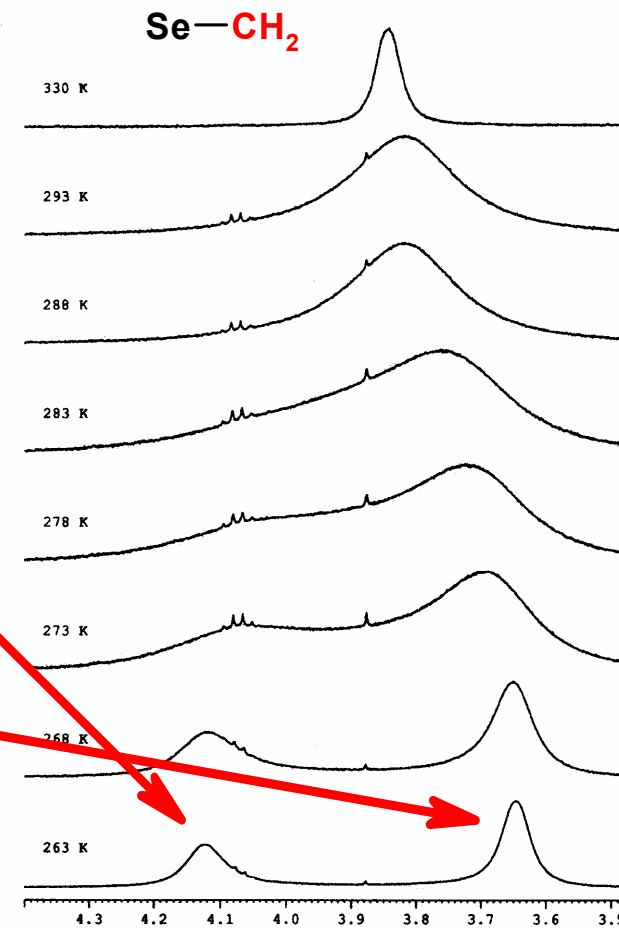


Das Molverhältnis beträgt 5:1, sodass zwei Selenidmoleküle komplexiert werden, während drei weitere als freie Liganden vorliegen und um die Komplexiierungsstellen konkurrieren.

Die folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen links die *ortho*-Protonen der Se-Ph-Gruppen und rechts das Signal der Se- CH_2 -Protonen.



Bei Raumtemperatur sieht man nur Durchschnittssignale, während bei tiefen Temperaturen die Signale der **Se-Ligand-Spezies** einzeln sichtbar werden.



Signal aus Addukt

Signal des freien **Se**

Ph-Se-CH₂-R



Ein anderes wichtiges Beispiel für intermolekularen Austausch ist die Bildung kinetisch labiler Komplexe zwischen Lanthaniden-Verschiebungsreagenzien (lanthanide shift reagent, LSR) und Lewis-basischen Ligandenmolekülen. Dies kann zur Vereinfachung von überlagernden ^1H -Signalen und zur Strukturbestimmung des Liganden (\rightarrow Lanthaniden-Verschiebungsreagenzien).

Wenn das LSR selbst chiral ist, kann es auch zur chiralen Erkennung genutzt werden.